

03

07 1196

APC

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Februar 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/12206 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 251/60

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08648

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juli 2001 (26.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1363/00 7. August 2000 (07.08.2000) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.-Pe-
ter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): COUFAL, Ger-
hard [AT/AT]; Münchgasse 21, A-4060 Leonding (AT).
BUCKA, Hartmut [DE/AT]; A-4622 Eggendorf 125
(AT). BAIRAMIJAMAL, Faramarz [IR/AT]; Sommer-
strasse 14, A-4030 Linz (AT).

(74) Anwalt: VA TECH PATENTE GMBH; Zusammen-
schluss Nr. 169, Stahlstrasse 21a, A-4020 Linz (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
caraisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF MELAMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MELAMIN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of melamine by pyrolysis of urea in a high pressure method, whereby urea, together with NH₃, is converted to melamine and the obtained melamine melt, together with additional urea, is led to a cooling reactor and the melt is cooled to a temperature of 1 - 50 °C, preferably 1 - 30 °C above the melting point of the melamine, which is dependent on the particular NH₃ pressure. By introducing NH₃ in a counter-current flow, the CO₂ formed is driven off, whereupon the melamine melt may be worked up as required.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff in einem Hochdruckverfahren, bei dem Harnstoff gemeinsam mit NH₃ zu Melamin umgesetzt und die gebildete Melaminschmelze gemeinsam mit weiterem Harnstoff einem Kühlreaktor zugeführt wird, wobei die Schmelze auf eine Temperatur abgekühlt wird, die 1 - 50 °C, bevorzugt 1 - 30 °C über dem vom jeweiligen NH₃-Druck abhängigen Schmelzpunkt des Melamins liegt. Durch Einleiten von NH₃ im Gegenstrom wird das gebildete CO₂ ausgetrieben, worauf die Melaminschmelze in beliebiger Weise aufgearbeitet wird.

WO 02/12206 A1

Verfahren zur Herstellung von Melamin

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff mit Hilfe von hintereinandergeschalteten Reaktoren in einem Hochdruckverfahren.

Bei den Hochdruckverfahren zur Herstellung von Melamin wird Harnstoff in einer endothermen Flüssigphasenreaktion zu Melamin umgesetzt. Das flüssige Melamin enthält je nach den Druck- und Temperaturbedingungen im Reaktor zusätzlich unterschiedliche Mengen an gelöstem NH_3 und CO_2 sowie Kondensationsnebenprodukte und nicht umgesetzten Harnstoff. Das so erhaltene unter hohem NH_3 -Druck stehende Melamin wird anschließend etwa durch Quenchen mit Wasser oder mit Ammoniak, durch Sublimation mit nachfolgender Desublimation oder durch Entspannen unter bestimmten Bedingungen verfestigt. Als Reaktor wird üblicherweise ein einzelner Apparat vom Rührkesseltyp eingesetzt.

Ein wesentliches Problem bei der Herstellung von Melamin aus Harnstoff besteht darin, daß der eingesetzte Harnstoff nicht vollständig umgesetzt wird und darüber hinaus in den nach dem Stand der Technik üblichen Reaktoren Nebenprodukte gebildet werden, welche anschließend durch kostspielige und komplizierte Aufarbeitungsschritte zu Melamin umgewandelt werden müssen. Es ist beispielsweise aus WO97/20826 bekannt, daß reines Melamin dann erhalten werden kann, wenn das Melamin vor der Verfestigung auf Temperaturen gekühlt wird, die knapp über dem jeweiligen, vom jeweiligen NH_3 -Druck abhängigen Schmelzpunkt des Melamins liegen. Die Kühlung des Melamins vor der Verfestigung erfolgt durch Zusatz von NH_3 oder mittels Wärmetauscher.

Es wurde nun unerwarteterweise gefunden, daß die Kühlung des Melamins vor der Verfestigung auch durch Zusatz einer geringen Menge an Harnstoff erfolgen kann, der dabei gleichzeitig in endothermer Reaktion zu Melamin umgesetzt wird. Die Kühlung erfolgt also unter Bildung von weiterem Melamin, analog zur Hauptreaktion der Melaminsynthese.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff in einem Hochdruckverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Harnstoff gegebenenfalls gemeinsam mit NH_3 einem Melaminreaktor zugeführt, dort zu Melamin umgesetzt und das entstehende Offgas am Kopf des Reaktors abgezogen wird, die gebildete Melaminschmelze von oben einem Kühlreaktor zugeführt wird und im Kühlreaktor mit einer solchen Menge Harnstoffs versetzt wird, daß sie auf eine Temperatur abgekühlt wird, die 1 – 50 °C, bevorzugt 1 – 30 °C über dem vom jeweiligen NH_3 -Druck abhängigen Schmelzpunkt des Melamins liegt, worauf durch Einleiten von NH_3 im Gegenstrom das gebildete CO_2 ausgetrieben, die Gase am Kopf des Kühlreaktors abgetrennt werden und die Melaminschmelze anschließend in beliebiger Weise aufgearbeitet wird.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Harnstoff, der bevorzugt aus einem Harnstoffwäscher kommt, mit einer Temperatur von etwa 135 - 250°C, von unten in einen Melaminreaktor eingebracht. Gemeinsam mit dem Harnstoff wird gasförmiges NH_3 , das sowohl in der aus dem Harnstoffwäscher kommenden Schmelze gelöst ist, als auch zusätzlich eingebracht werden kann, mit einer Temperatur von etwa 150 - 450 °C in den Reaktor von unten eingetragen. Dabei beträgt das Molverhältnis von dem dem Melaminreaktor zugeführten NH_3 zum zugeführten Harnstoff 0-3mol, bevorzugt 0-2mol, besonders bevorzugt etwa 0-1mol NH_3 / mol Harnstoff. Der Druck im Melaminreaktor liegt in einem Bereich von etwa 50 – 350 bar, bevorzugt von 80 - 250 bar.

Die Temperatur im Melaminreaktor liegt in einem Bereich von etwa 320 – 450°C, bevorzugt von 300 – 400°C, besonders bevorzugt von 330 - 380 °C.

Der in den Melaminreaktor eingebrachte Harnstoff wird in einer endothermen Reaktion zu Melamin, CO_2 und NH_3 umgesetzt. Die erzeugte Melaminschmelze enthält außerdem unterschiedliche Mengen an gelöstem NH_3 und CO_2 sowie Kondensationsnebenprodukte und nicht umgesetzten Harnstoff. Aufgrund des

Eigendampfdruckes von Melamin enthält das hauptsächlich aus NH_3 und CO_2 bestehende Offgas zusätzlich gasförmiges Melamin.

Als Melaminreaktor kann ein beliebiger Reaktor bzw. mehrere Reaktoren eingesetzt werden, bevorzugt ist ein Tankreaktor, beispielsweise ein Rührreaktor. Die Durchmischung der Reaktionsmasse kann im Rührreaktor entweder durch ein Rührwerk oder mit Hilfe der entstehenden Reaktionsgase erfolgen. Die für die Reaktion benötigte Wärme kann auf verschiedene Weise eingebracht werden. Bevorzugt wird sie über eine in vertikalen Rohren, bevorzugt Doppelmantelrohren im Reaktorinneren eines Rohrbündelreaktors zirkulierende Salzschnmelze bereitgestellt. Dabei erfolgt der Zulauf der Salzschnmelze üblicherweise über den äußeren Rohrmantel und der Ablauf über den Innenrohrquerschnitt. Die Durchmischung der Reaktionsmasse erfolgt bevorzugt über einen Naturumlauf, der durch die Dichteunterschiede zwischen den entstehenden Reaktionsgasen und der Melaminschnmelze erzwungen wird. Harnstoff und NH_3 werden gemeinsam am Boden des Reaktors eingebracht, und zu Melamin und Offgas umgesetzt. Im oberen Reaktorteil trennt sich das Reaktionsgemisch in Offgas und flüssiges Melamin.

Während das Offgas am Kopf des Reaktors kontinuierlich abgezogen wird, fließt der größte Teil der Melaminschnmelze durch die Schwerkraft nach unten. Wegen der unterschiedlichen Dichte des Reaktionsgemisches aus Rohmelamin und Offgas einerseits und der vom Offgas befreiten Rohmelaminschnmelze findet im Reaktorinneren eine Zirkulation statt. Das gebildete Melamin wird über den im oberen Teil des Reaktors befindlichen Überlauf aus dem Reaktor ausgetragen. Das gebildete Offgas wird einem Offgaswäscher zugeführt, während das Melamin einem Kühlreaktor zugeführt wird, wobei der Eintrag im oberen Teil des Kühlreaktors erfolgt.

Dem Kühlreaktor wird neben der Melaminschnmelze, die aus dem Melaminreaktor kommt, soviel Harnstoff zugesetzt, daß dabei die Melaminschnmelze auf eine Temperatur abgekühlt wird, die 1 bis 50°C , bevorzugt 1 bis 30°C über dem vom jeweiligen NH_3 -Druck abhängigen Schmelzpunkt des Melamins liegt.

Üblicherweise sind dies 1 bis 5 Gew.% der insgesamt zur Herstellung des Melamins nötigen Harnstoffmenge, bevorzugt 2 bis 3 Gew.%. Der Harnstoff kommt bevorzugt aus dem Offgaswäscher und hat demgemäß NH_3 gelöst. Es ist aber auch möglich, Harnstoffschmelze direkt aus der Harnstoffanlage praktisch ammoniakfrei, oder Harnstoff, gelöst in flüssigem NH_3 , einzutragen.

Weiters wird mit dem Harnstoff eine geringe Menge an Wasser, entsprechend dem jeweiligen Wassergehalt von technischem Harnstoff eingebracht. Die eingebrachte Wassermenge beträgt 0,1 – 5 Gew.% Wasser, bevorzugt 0,1 – 3 Gew.%, bezogen auf zugeführten Harnstoff. Weiters wird frisches NH_3 -Gas zugeführt, und es erfolgt hier aufgrund der endothermen Reaktion unter Temperaturerniedrigung der Schmelze die Umsetzung des restlichen Teils der Gesamtharnstoffmenge zu Melamin und Offgas, das wiederum hauptsächlich aus CO_2 und NH_3 sowie Spuren von gasförmigem Melamin besteht. Dabei kommt die für die Umsetzung des restlichen Harnstoffs zu Melamin nötige Wärmemenge aus der vom Melaminreaktor stammenden vorhandenen Melaminschmelze, die dabei gleichzeitig auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wird.

Die Temperatur des zugeführten Harnstoffs liegt zwischen etwa 135°C und 250°C, bevorzugt zwischen etwa 170 und 220 °C, die Temperatur des gasförmigen NH_3 liegt zwischen etwa 150 und 450 °C, die Einbringung beider Stoffe in den Kühlreaktor erfolgt von unten in fein verteilter Form.

Dabei beträgt das Molverhältnis von dem Kühlreaktor zugeführtem NH_3 zur im Kühlreaktor vorhandenen Melaminmenge etwa 0,1-10mol, bevorzugt 0,1-5mol, besonders bevorzugt 0,1-2mol NH_3 .

Der Druck im Kühlreaktor kann gleich, niedriger oder höher als der Druck im Melaminreaktor sein. Bevorzugt ist der Druck im Kühlreaktor etwa gleich wie im Melaminreaktor und liegt in einem Bereich von etwa 50 bis 350 bar, bevorzugt von etwa 80 bis 250 bar. Die Temperatur im Kühlreaktor ist niedriger als die Temperatur im Melaminreaktor und liegt meist in einem Bereich von etwa 300 bis 350 °C.

Die Temperatur ist im Kühlreaktor unter Berücksichtigung des druckabhängigen Melaminschmelzpunktes so zu wählen, daß das Melamin zu jeder Zeit in der

flüssigen Phase vorliegt und die im Reaktor herrschende Temperatur bevorzugt so nahe wie möglich beim jeweiligen Schmelzpunkt liegt.

Als Kühlreaktor kann ein beliebiger Reaktor verwendet werden, beispielsweise ein vertikaler, gegebenenfalls mit Packungselementen versehener Behälter, der beim Betrieb bevorzugt zu über 60 % mit der Melaminschmelze gefüllt ist, oder ein Rührreaktor.

Der Kühlreaktor kann auch als Fallfilmreaktor ausgebildet sein. In diesem Falle besteht er im wesentlichen aus einem oder mehreren Rohren, in denen die Melaminschmelze von oben nach unten fließt, während gasförmiges Ammoniak im Gegenstrom durch die Melaminschmelze bzw. über den Melaminschmelzefilm nach oben geleitet wird. Durch die gleichmäßige Benetzung der Rohre mit dem abfließenden Melaminstrom ergibt sich eine nahezu konstante Schichtdicke des Melaminfilmes an der Rohrwand.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Kühlreaktor ein Kombireaktor, dessen oberer Teil als Tankreaktor und dessen unterer Teil als Fallfilmreaktor ausgebildet ist. Dabei ist es vorteilhaft, die aus dem Fallfilmreaktor abgetrennten Gase in den Melaminreaktor rückzuführen. Weiters ist es vorteilhaft, die aus dem Fallfilmreaktor abgetrennten Gase in den Tankreaktor einzuleiten. Der Kühlreaktor kann auch aus mehreren übereinander angeordneten Compartments bestehen, die durch Böden, beispielsweise Ventilböden voneinander abgetrennt sind.

Im Kühlreaktor wird der in der aus dem Melaminreaktor kommenden Melaminschmelze enthaltene, noch nicht umgesetzte Harnstoff nahezu vollständig zu Melamin und Offgas umgesetzt. Gleichzeitig werden die in der Melaminschmelze enthaltenen Nebenprodukte wie z.B. Melem, Melam, Ammelin oder Ammelid im Kühlreaktor unter NH_3 -Atmosphäre in Melamin umgewandelt.

Das hauptsächlich aus CO_2 , NH_3 und geringen Mengen an gasförmigem Melamin bestehende Offgas wird kontinuierlich am Kopf des Kühlreaktors entfernt und entweder dem Offgaswäscher zugeführt oder bevorzugt in den Melaminreaktor rückgeführt. Durch die günstige Reaktionsführung im Kühlreaktor wird am Ausgang desselben eine Melaminreinheit von bis zu 99 % erreicht.

Falls eine höhere Reinheit im Endprodukt gewünscht wird, kann das im Kühlreaktor erhaltene Melamin mit oder ohne Druckerhöhung, mit weiterer NH_3 -Zufuhr bei gleichzeitiger weiterer Temperaturerniedrigung durch einen Nachreaktor geleitet werden. Im Nachreaktor kann die Schmelzetemperatur weiter abgesenkt werden, ohne daß eine Verfestigung des Melamins erfolgt. Die Temperatur im Nachreaktor liegt dabei wieder 1 bis 50°C , bevorzugt 1 bis 30°C höher als der vom jeweils herrschenden NH_3 -Druck abhängige Schmelzpunkt des Melamins. Der Druck im Nachreaktor kann bis zu 1000 bar erreichen, er liegt üblicherweise bei etwa 100 bis 500 bar, bevorzugt bei 150 bis 350 bar.

Bevorzugt werden die Melaminschmelze und NH_3 von unten in den Nachreaktor eingeführt und am Kopf abgeführt. Der Nachreaktor besteht beispielsweise aus einer Kolonne mit Einbauten, die eine gleichmäßige Gasverteilung und Kühlung der Melaminschmelze gewährleisten. Diese Einbauten können beispielsweise Packungen, oder ein Statikmixer sein. Die Kühlung erfolgt durch das zugeführte kalte NH_3 oder geeignete Kühleinrichtungen.

Die anschließende Verfestigung des Melamins erfolgt auf beliebige Weise, beispielsweise durch Entspannen des mit Ammoniak gesättigten Melamins bei einer Temperatur, die knapp über ihrem druckabhängigen Schmelzpunkt liegt, durch Verfestigen in einer Wirbelschicht oder durch Quenchen mit Wasser, mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak oder durch Sublimieren und anschließendes Desublimieren aus der Gasphase.

Fig. 1 stellt schematisch eine mögliche Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Es bedeuten (1) einen Melaminreaktor, (2) einen aus 2 Compartments bestehenden Kühlreaktor mit Überlaufrohr (12) für die Melaminschmelze, (3) einen Nachreaktor. (4) ist die aus dem Melaminreaktor in den Kühlreaktor strömende Melaminschmelze, (5) ist eine Harnstoffschmelze, die sowohl in den Melaminreaktor (1), als auch in den Kühlreaktor (2) eingebracht wird, (6) ist NH_3 -Gas zur Einleitung in den Melaminreaktor (1), in den Kühlreaktor (2) und in den Nachreaktor (3). (7) ist die aus dem Kühlreaktor (2) über Pumpe (10) in den Nachreaktor (3) geführte Melaminschmelze, (8) die zur weiteren

Aufarbeitung aus dem Nachreaktor (3) kommende Melaminschmelze. (9) sind die Offgase aus dem Melaminreaktor (1) und dem Kühlreaktor (2). (11) ist das Offgas aus dem unteren Compartment des Kühlreaktors (2), das entweder als Strippgas in das obere Compartment des Kühlreaktors (2) oder in den Melaminreaktor (1) rückgeführt wird.

Beispiel:

In einen mit Sulzer-Packungen gefüllten Kühlreaktor, Höhe 4,5 m, Durchmesser 0,8 m, der einen Druck von 130 bar und eine Temperatur von 380°C aufweist, werden von oben 4103 kg/h Melaminschmelze und 370 kg/h Harnstoff eingebracht. Im Gegenstrom werden 1152 kg/h NH_3 -Gas einer Temperatur von 350°C von unten durch den Kühlreaktor geleitet und die Gase am Kopf des Kühlreaktors abgezogen und dem Hauptreaktor zugeführt. Am Boden des Kühlreaktors werden 4395 kg/h der mit NH_3 gesättigten Melaminschmelze mit einer Reinheit von 99,0 % und einer Temperatur von 350°C abgezogen und gemeinsam mit 295 kg/h NH_3 -Gas durch einen Nachreaktor, gefüllt mit statischen Mischelementen (Sulzer Mischerpackungen), der eine Höhe von 6 m, einen Durchmesser von 0,3 m aufweist und der bei einem Druck von 250 bar und einer Temperatur von 325°C betrieben wird, geleitet. Am Ausgang des Nachreaktors werden 4690 kg/h einer mit NH_3 gesättigten Melaminschmelze erhalten. Das erhaltene Melamin weist eine Reinheit von 99,6 % auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Pyrolyse von Harnstoff in einem Hochdruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß Harnstoff gegebenenfalls gemeinsam mit NH_3 einem Melaminreaktor zugeführt, dort zu Melamin umgesetzt und das entstehende Offgas am Kopf des Reaktors abgezogen wird, die gebildete Melaminschmelze über einen Überlauf von oben einem Kühlreaktor zugeführt wird und im Kühlreaktor mit einer solchen Menge Harnstoffs versetzt wird, daß sie auf eine Temperatur abgekühlt wird, die 1 – 50 °C, bevorzugt 1 – 30 °C über dem vom jeweiligen NH_3 -Druck abhängigen Schmelzpunkt des Melamins liegt, worauf durch Einleiten von NH_3 im Gegenstrom das gebildete CO_2 ausgetrieben, die Gase am Kopf des Kühlreaktors abgetrennt werden und die Melaminschmelze anschließend in beliebiger Weise aufgearbeitet wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1 – 5 Gew.%, bevorzugt 2 – 3 Gew.% der insgesamt zur Herstellung des Melamins nötigen Harnstoffmenge in den Kühlreaktor eingebracht werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in den Kühlreaktor eingetragene Harnstoff aus dem Offgaswäscher, und/oder aus der Harnstoffanlage kommt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in den Kühlreaktor eingetragene Harnstoff in flüssigem NH_3 gelöst ist.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Harnstoff einen Wassergehalt von 0,1 – 5 Gew. %, bevorzugt von 0,1 – 3 Gew.%, aufweist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlreaktor ein Tankreaktor ist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlreaktor ein Fallfilmreaktor ist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlreaktor aus mehreren übereinander angeordneten Compartments besteht.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlreaktor ein Kombireaktor ist, dessen oberer Teil als Tankreaktor und dessen unterer Teil als Fallfilmreaktor ausgebildet ist.
10. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Fallfilmreaktor abgetrennten Gase in den Tankreaktor geleitet werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Kühlreaktor abgetrennten Gase in den Melaminreaktor zurückgeführt werden.
12. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das im Kühlreaktor gebildete Melamin gegebenenfalls unter Druckerhöhung auf 100 bar bis 1000 bar und Temperaturniedrigung auf einen Wert, der 1 bis 50°C, bevorzugt 1 bis 30°C über dem vom jeweiligen NH_3 -Druck abhängigen Schmelzpunkt des Melamins liegt, einem Nachreaktor zugeführt wird und anschließend in beliebiger Weise aufgearbeitet wird.

1/1

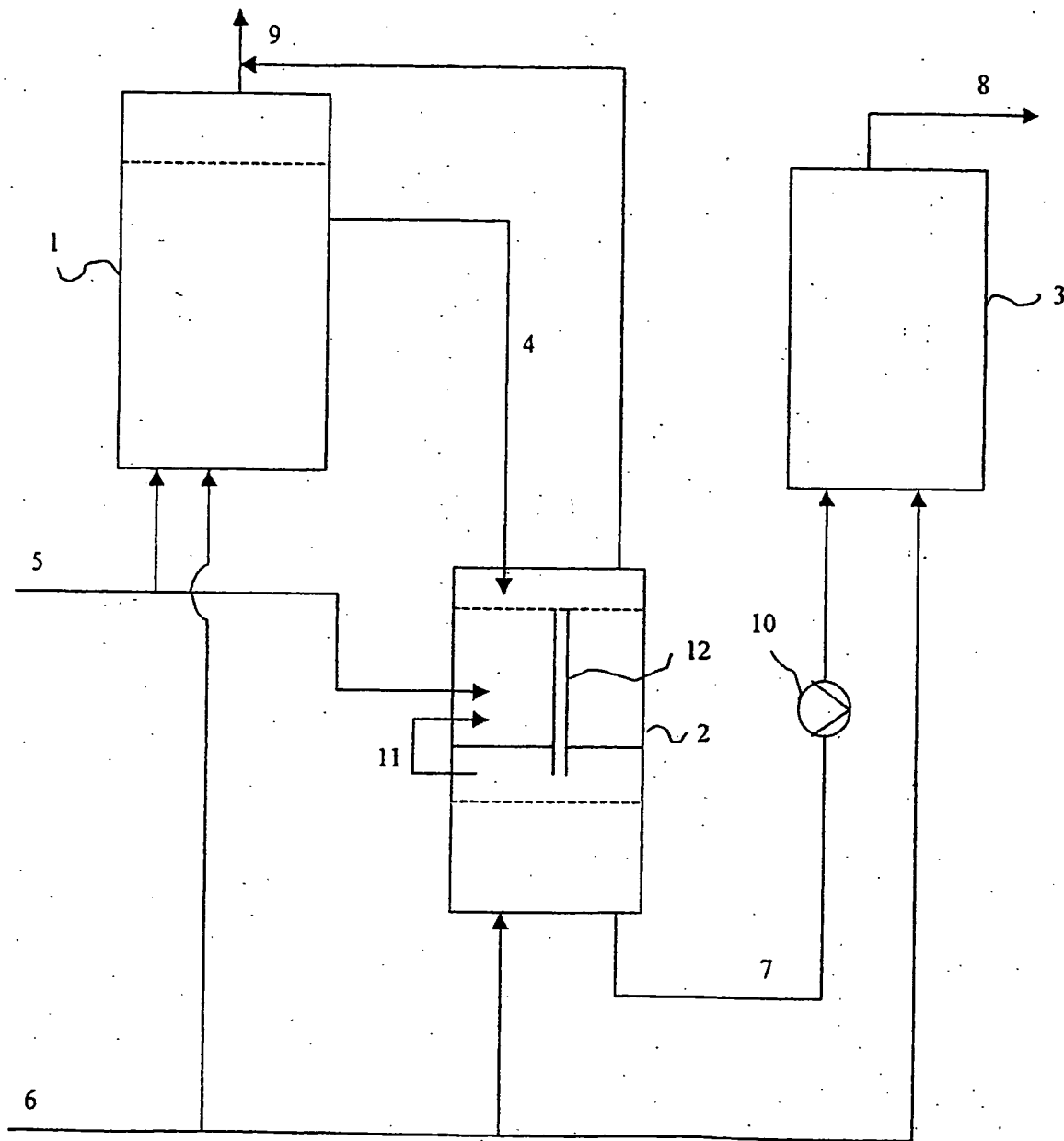


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 01/08648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D251/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 29393 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;COUFAL GERHARD (AT)) 25 May 2000 (2000-05-25) page 2, paragraph 3 claim 1	1-12
A	WO 99 38852 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;COUFAL GERHARD (AT)) 5 August 1999 (1999-08-05) the whole document	1-12
A	WO 97 20826 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;CANZI LORENZO (IT); COUFAL GERHARD (IT); MU) 12 June 1997 (1997-06-12) cited in the application the whole document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2001

Date of mailing of the international search report

28/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kollmannsberger, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/08648

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0029393	A	25-05-2000	AU 1160400 A	05-06-2000
			BR 9915040 A	17-07-2001
			WO 0029393 A1	25-05-2000
			EP 1129080 A1	05-09-2001
			NO 20012285 A	09-05-2001
WO 9938852	A	05-08-1999	AU 2718099 A	16-08-1999
			BG 104582 A	30-03-2001
			BR 9908145 A	28-11-2000
			CN 1289328 T	28-03-2001
			WO 9938852 A1	05-08-1999
			EP 1051409 A1	15-11-2000
			HR 20000506 A1	31-12-2000
			HU 0101240 A2	28-08-2001
			NO 20003524 A	07-07-2000
			PL 342057 A1	21-05-2001
			SK 9722000 A3	12-03-2001
			TR 200002211 T2	21-12-2000
			TW 422829 B	21-02-2001
			US 2001005751 A1	28-06-2001
WO 9720826	A	12-06-1997	AT 403579 B	25-03-1998
			AT 199495 A	15-08-1997
			AU 709030 B2	19-08-1999
			AU 1175597 A	27-06-1997
			BG 102504 A	30-04-1999
			BR 9611892 A	17-02-1999
			CA 2239542 A1	12-06-1997
			CN 1203592 A , B	30-12-1998
			EG 20917 A	28-06-2000
			WO 9720826 A1	12-06-1997
			EP 0874832 A1	04-11-1998
			HR 960575 A1	31-12-1997
			HU 9904406 A2	28-05-2000
			JP 2000501404 T	08-02-2000
			NO 982251 A	15-05-1998
			NZ 324297 A	29-07-1999
			PL 327067 A1	23-11-1998
			SK 74998 A3	04-11-1998
			TR 9801029 T2	21-05-1999
			ZA 9610295 A	17-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08648

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D251/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 00 29393 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;COUFAL GERHARD (AT)) 25. Mai 2000 (2000-05-25) Seite 2, Absatz 3 Anspruch 1	1-12
A	WO 99 38852 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;COUFAL GERHARD (AT)) 5. August 1999 (1999-08-05) das ganze Dokument	1-12
A	WO 97 20826 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;CANZI LORENZO (IT); COUFAL GERHARD (IT); MU) 12. Juni 1997 (1997-06-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kollmannsberger, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08648

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0029393 A	25-05-2000	AU 1160400 A	05-06-2000
		BR 9915040 A	17-07-2001
		WO 0029393 A1	25-05-2000
		EP 1129080 A1	05-09-2001
		NO 20012285 A	09-05-2001
WO 9938852 A	05-08-1999	AU 2718099 A	16-08-1999
		BG 104582 A	30-03-2001
		BR 9908145 A	28-11-2000
		CN 1289328 T	28-03-2001
		WO 9938852 A1	05-08-1999
		EP 1051409 A1	15-11-2000
		HR 20000506 A1	31-12-2000
		HU 0101240 A2	28-08-2001
		NO 20003524 A	07-07-2000
		PL 342057 A1	21-05-2001
		SK 9722000 A3	12-03-2001
		TR 200002211 T2	21-12-2000
		TW 422829 B	21-02-2001
		US 2001005751 A1	28-06-2001
WO 9720826 A	12-06-1997	AT 403579 B	25-03-1998
		AT 199495 A	15-08-1997
		AU 709030 B2	19-08-1999
		AU 1175597 A	27-06-1997
		BG 102504 A	30-04-1999
		BR 9611892 A	17-02-1999
		CA 2239542 A1	12-06-1997
		CN 1203592 A , B	30-12-1998
		EG 20917 A	28-06-2000
		WO 9720826 A1	12-06-1997
		EP 0874832 A1	04-11-1998
		HR 960575 A1	31-12-1997
		HU 9904406 A2	28-05-2000
		JP 2000501404 T	08-02-2000
		NO 982251 A	15-05-1998
		NZ 324297 A	29-07-1999
		PL 327067 A1	23-11-1998
		SK 74998 A3	04-11-1998
		TR 9801029 T2	21-05-1999
		ZA 9610295 A	17-06-1997